# Ueber die Kondensation von Retenchinon mit Ketoverbindungen.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

ACAD. LIBR. BAT. BIBL.

vorgelegt

am 27. Februar 1913

von

CHAUDHRI KHUDADAD

aus Jassar (Indien).

**München**

E. Janich, Gabelsbergerstrasse 76

1913.

Die nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul, steht, in der Zeit vom Wintersemester 1911/12 bis zum Wintersemester 1912/13 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

# Einleitung.

In letzter Zeit haben Heiduschka und Grimm[1]) die Einwirkung von Organomagnesiumhaloiden auf Retenchinon studiert und festgestellt, dass dieses dem Benzil[2]) und dem Phenanthrenchinon[3]) analog der Grignard'schen Reaktion zugänglich ist. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich Retenchinon Ketonen gegenüber verhält, und ob auch hier die Reaktionen analog wie beim Benzil und beim Phenanthrenchinon verlaufen. Es wurden daher in vorliegender Abhandlung die Kondensationen von Retenchinon mit verschiedenen Ketoverbindungen studiert und insbesondere die Unterschiede bei Reaktionsvorgängen mit Retenchinon im Vergleich zu den oben genannten Stoffen klar gelegt; auch wurden hierbei diese Reaktionen mit denen zwischen Benzaldehyd und Ketonen verglichen.

Es wurden die nachgenannten Ketoverbindungen zur Kondensation mit Retenchinon gebracht.

1) Aceton, Methyläthylketon, Methyl—n—propylketon und Methyl—n—hexylketon.
2) Ein $\triangle^{\alpha}$— Keton, nämlich Mesityloxyd und ein $\triangle^{\gamma}$—Keton, nämlich Mehtylheptenon.
3) Phenylaceton; sym — Acetondikarbonsäurediäthylester und Benzoylessigester.

Als Kondensationsmittel wurden wässerige und alkoholische Kalilauge bezw. Piperidin und Essigsäureanhydrid angewendet.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 250, 33 — 45; Grimm, Dissertat. 1910, München.

[2]) Acree, Ber. 37, 2761.

[3]) Werner, Ber. 37, 2892;
Zincke und Tropp, A. 362, 242 — 259.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548309_0144

# Theorethischer Teil.

Bei der Kondensation von Ketonen der Form $R-CH_2-CO-CH_3$ mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung ist im allgemeinen die $CH_3$ — Gruppe reaktionsfähiger als die Methylengruppe und reagiert daher zuerst mit Benzaldehyd; wenn dann die $CH_3$ — Gruppe substituiert ist, kann auch die Methylengruppe der Umsetzung mit Benzaldehyd fähig werden.[1])

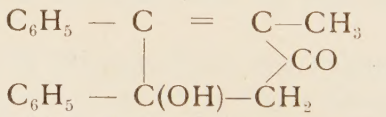
Ist R dagegen eine stark negative Gruppe, so scheint diese Regel nicht mehr zu gelten.[2]) Beim Phenoxyaceton z. B. verläuft die Reaktion sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung zwischen der Methylengruppe und dem Aldehyd.[3])

[1]) Goldschmiedt und Knöpfer, M 18 (1897), 437; 19 (1898), 406; 20 (1899), 734.
Goldschmiedt und Krzmar, M. 22 (1901), 659.
Harries und Müller, B. 35 (1902), 966.
Harries und Bromberger, B. 35, 3088.
Goldschmied und Spitzauer, M. 24 (1903), 720
Für die umgekehrten Verhältnisse bei der Kondensation vermittels gasförmiger Salzsäure vergl. Herzka, M. 26 (1905), 227. Harries, Müller und Bromberger loc. cit. — Vergl. auch die Kondensation von Benzaldehyd mit Lävulinsäure in saurer und alkalischer Lösung.
Erdmann, A. 258, 129; B. **18**, 3441, **24**, 3201.

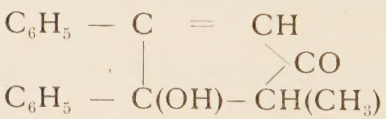
[2]) R soll allerdings stärker negativ als Phenyl sein, da beim Phenylaceton nach Goldschmiedt und seinen Schülern (loc. cit.) in alkalischer Lösung zuerst die Methylgruppe und erst nach ihrer Besetzung die Methylengruppe reagiert.

[3]) Stoermer und Wehln, B. 35 (1902), 3549.

Bei den zahlreichen Kondensationen von Ketonen mit Benzil in alkalischer Lösung ist andererseits von Japp und seinen Schülern[1]) festgestellt worden, dass im allgemeinen die dem Karbonyl des Ketons benachbarte $CH_3$- (bezw. $CH_2$-) Gruppe mit einem Karbonyl des Benzils unter Wasseraustritt reagiert, während zwischen der anderen, dem Karbonyl des Ketons benachbarten $CH_2$- (bezw. $CH_3$-) Gruppe und dem zweiten Karbonyl des Benzils eine aldolartige Kondensation stattfindet. Kondensiert man z. B. Methyläthylketon mit Benzil nach Japp und Meldrum[2]) vermittels wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, so entstehen α- und β- Methylanhydroacetonbenzil als Hauptkondensationsprodukte und Desylenmethyläthylketon in sehr geringer Ausbeute als Nebenprodukt.



α—Methylanhydroacetonbenzil



β—Methylanhydroacetonbenzil

---

[1]) Japp und Miller, B. 18, 182; Soc. 47, 21.
Japp und Burton, Soc. 51, 420 — 434.
Japp und Murray, Soc. 71, 123 — 139; 139 — 144.
Japp und Lander, Soc. 71, 144 — 153.
Japp und Findlay, Soc. 75, 1017 — 1028.
Japp und Meldrum, Soc. 79, 1024 — 1042.
Japp und Michie, Soc. 87, 276 — 313.
Japp und Knox, Soc. 87, 673 — 680.
Siehe auch Henderson und Corstorphrine, Soc. 79, 1256 — 1264.

[2]) Soc. 79, 1028 — 1030. Siehe auch Japp und Knox, Soc. 87, 689. Durch wässerige Kalilauge ist die Ausbeute an der β-Verbindung, durch alkoholische Kalila ge die an der α-Verbindung vorwiegend.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = CH - CO - CH_2 - CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CO \end{array}$$

Desylenmethyläthylketon

Da man bei der Kondensation von Aceton mit Benzil ein aldolartiges Kondensationsprodukt mit offener Kette (Azetonbenzil[1]) hat isolieren können, dürfte man den allgemeinen Reaktionsverlauf zwischen Ketonen der Form $RCH_2\ CO\ CH_3$ (wo R keine negative Gruppe bedeutet) und Benzil ungefähr in der folgenden Weise erklären:

Als erstes Reaktionsprodukt ensteht zunächst ein Additionsprodukt und zwar durch Aldolkondensation zwischen der Methylgruppe[2]) des Ketons und einem Karbonyl des Benzils, im eben angegebenen Beispiel also:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (\varepsilon) \\ C_6H_5 - C(HO) - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C - O(\alpha) \end{array}$$

Dieses Additionsprodukt geht dann durch Wasserabspaltung teilweise in Desylenmethyläthylketon ( $_{\Gamma}$cis, cis oder $_{\Gamma}$cis, trans) und teilweise durch Wasserabspaltung zwischen der $\varepsilon$-Methylen-Gruppe und dem $\alpha$-Karbonyl in $\alpha$-Methylanhydroacetonbenzil über. Die Entstehung der $\beta$-Verbindung ist durch die Umlagerung des Desylenmethyläthylketons[3]) (jedenfalls $_{\Gamma}$cis, cis Form) leicht erklärbar.

Man könnte die Entstehung des $\alpha$-Methylanhydroacetonbenzils auch sehr leicht durch die Annahme erklären, dass zuerst die Methylengruppe des Methyläthylketons mit

---

[1]) Japp und Miller, B. 18, 180; Soc. 47, 23.

[2]) Vergl. die eingangs erwähnte Regel für die Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ketonen.

[3]) Japp und Meldrum (loc. cit.) behaupten, dass ihr Desylenmethyläthylketon $_{\Gamma}$cis, trans Form hat.

einem Karbonyl des Benzils unter Wasseraustritt reagiert und das so entstandene Produkt sich dann zum α-Methylanhydroacetonbenzil umlagert. Diese Annahme aber steht weder in Übereinstimmung mit der eingangs erwähnten Regel für die Kondensation von Ketonen mit Benzaldehyd, noch mit der Tatsache, dass bis jetzt vermittels Kalilauge kein Kondensationsprodukt mit offener Kette durch Umsetzung der dem Karbonyl benachbarten Methylengruppe eines Ketons der Form $R—CH_2—CO—CH_3$ (wo R nicht eine negative Gruppe bedeutet) mit einem Karbonyl des Benzils erhalten worden ist.

Auch bei der vorliegenden Untersuchung über die Kondensation von Retenchinon mit Ketonen ist ein derartiger Reaktionsverlauf, wie wir später sehen werden, nicht beobachtet worden.

Die Kondensation von Phenanthrenchinon mit Ketonen vermittels Alkalilauge ist nur wenig studiert worden. Aus Aceton und Phenanthrenchinon hat man zwei Additionsprodukte—Acetonphenanthrenchinon und Diacetonphenanthrenchinon[1])—und ein Kondensationsprodukt, Anhydroacetonphenanthrenchinon[1]), dies letztere aber in sehr geringer Ausbeute, dargestellt. Bei der Kondensation von Acetessigester mit Phenanthrenchinon in Gegenwart von Kalilauge reagiert die Methylengruppe des Esters mit einem Karbonyl des Phenanthrenchinons unter Wasseraustritt und Bildung einer Verbindung mit offener Kette, des sogenannten Phenanthroxylenacetessigesters[2]).

Bei der Kondensation von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon durch wässerige oder alkoholische Kalilauge (und auch durch Piperidin) reagiert die Methylengruppe des Phenylacetons mit einem Karbonyl des Phenanthrenchinons unter Wasseraustritt, während zugleich die Methyl-

---

[1]) Japp und Miller, B. 17, 2826 und 2828; Soc. 47, 13 und 17.
[2]) Japp und Streatfeld, B. 16, 275; Soc. 43, 28.
Japp und Klingemann, Soc. 59, 14.

gruppe mit dem zweiten Karbonyl des Phenanthrenchinons sich aldolartig verbindet unter Bildung einer dem α-Methylanhydroacetonbenzil ähnlich konstituierten Verbindung mit geschlossener Kette, des schlechtweg genannten Phenanthroxylenphenylacetons; hierbei entsteht auch eine sehr geringe Menge einer isomeren Verbindung mit offener Kette.[1])

Es ist hier zu bemerken, dass bei dieser Kondensation die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe des Phenylacetons die der Methylgruppe übertrifft, während bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylaceton in alkalischer Lösung der Fall gerade umgekehrt ist.

Es schien nun von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Reaktion zwischen Retenchinon (8 — Methyl —2 — Isopropyl — Phenanthrenchinon[2])) und Ketonen in Gegenwart von Kalilauge verliefe.

Zunächst wurde daher die Einwirkung von wichtigen Ketonen der aliphatischen Reihe, die ausser dem Karbonyl keine andere negative Gruppe enthalten, auf Retenchinon in Gegenwart von wässeriger und alkoholischer Kalilauge untersucht und festgestellt, dass in jedem Falle 1 Mol. Keton (auch bei der Anwendung eines Überschusses) auf ein Mol. Retenchinon wirkt, wobei 1 Mol. Wasser eliminiert wird. Ferner in jedem einzelnen Falle entsteht dasselbe Kondensationsprodukt, ob man wässerige oder alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel verwendet, nur in letzterem Falle ist die Ausbeute im allgemeinen bedeutend besser als bei der Anwendung von wässeriger Lauge. Analog der Kondensation von Benzil mit derartigen Ketonen stand es zu erwarten, dass auch bei den ähnlichen Kondensationen mit Retenchinon mindestens zwei verschie-

---

[1]) Lang, M. 26, 199 — 215.

[2]) Ueber die Konstitution des Retens siehe Fortner, M. 25, 451 (1904); Schulze, A. 359, 132 (1908); Lux, M. 29, 763 (1903); Bucher, Am. Soc. 32, 314 — 381 (1910).

dene dem α- und dem β-Methylanhydroacetonbenzil entsprechende Kondensationsprodukte entstehen würden. In unserem Falle hat sich aber diese Erwartung nicht erfüllt, trotzdem die Versuchsbedingungen in mehreren Kondensationen auf das mannigfachste variiert worden sind. Alle in Frage stehenden Kondensationsprodukte entsprechen, wie sogleich gezeigt werden wird, dem β-Methylanhydroacetonbenzil, und bei keiner Reaktion ist ein Stoff erhalten worden, der eine dem α-Methylanhydroacetonbenzil ähnliche Struktur besitzt. Nur bei der Darstellung von Methylanhydroacetonretenchinon in grosser Menge ist die Entstehung eines isomeren Stoffes in sehr geringer Ausbeute beobachtet worden; diesem aber kommt seinem Verhalten nach eine dem von Japp und Meldrum beschriebenen Desylenmethyläthylketon entsprechende Struktur zu.[1])

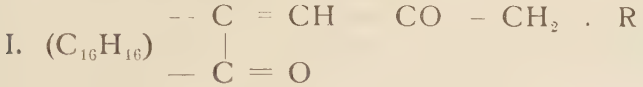
Was die Konstitution der in Rede stehenden Stoffe betrifft, so kommen für den Reaktionsverlauf verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Abgesehen davon, dass die Karbonylgruppen des Retenchinons wegen der vorhandenen Seitengruppen im Biphenylenrest nicht mehr als gleichwertig betrachtet werden können,[2]) und unter der durch frühere Arbeiten und auch durch die vorliegende Untersuchung gestützten Voraussetzung, dass bei der Kondensation zwischen aromatischen 1,2-Diketonen und einem Keton der Form $R—CH_2—CO—CH_3$ nur die dem Karbonyl benachbarten Methyl- und Methylengruppen an der Kondensation teilnehmen, sind für das aus dem Keton und Retenchinon durch Eliminierung eines Moleküles Wasser

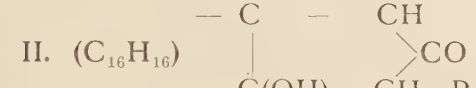
---

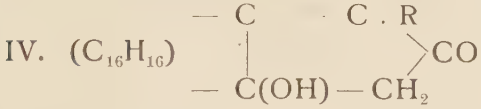
[1]) Siehe Seite 14 und 30.

[2]) Unter der Annahme, dass jede der beiden Karbonylgruppen des Retenchinons an der unter Wasseraustritt stattfindenden Kondensation teilnehmen kann, wird die Zahl der denkbaren Strukturformeln natürlich doppelt so gross, nämlich 8. Da diese Kondensationsprodukte je eine Doppelbindung enthalten, sind die anderen Möglichkeiten (wie z. B. ein „oxydisches" Anhydrid) ausser Betracht gezogen.

erhaltene ungesättigte Kondensationsprodukt naturgemäss nur die 4 nachstehenden Strukturformeln denkbar:







Bei I und II enthält die Äthylengruppe direkt ein Wasserstoffatom, in III und IV ist dieses ersetzt durch ein Radikal R. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Verbindungen der ersten Art vom Baeyer'schen Reagens[1]) im allgemeinen bedeutend rascher angegriffen werden als die der zweiten Art. Eine alkalische Permanganatlösung wird also durch einen Stoff von Struktur I oder II sehr rasch, durch einen solchen der Struktur III oder IV hingegen nur langsam und allmählich entfärbt.

[1]) Baeyer, A. 245, 146—147; 251, 307, 309.
Japp und Lander, Soc. 71, 129, 139—140.
Japp und Findlay, Soc. 75, 1019.
Japp und Meldrum, Soc. 79, 1026.
Lang, M. 26, 213, 214.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass Japp und Meldrum bei einigen ihrer Versuche mit Stoffen des Typus II und IV nur geringe Unterschiede beobachten konnten. Eine Verbindung mit offener Kette von der Struktur I wird jedoch von Permanganatlösung nach den bisherigen Erfahrungen immer schneller angegriffen als eine Verbindung mit geschlossener Kette (loc. cit. 1025, 1031, 1037).

Die Untersuchungen zeigten dann auch, daß Anhydroacetonretenchinon und seine Homologen Methyl-, Äthyl- und n-Amyl-Anhydroacetonretenchinon das Baeyer'sche Reagens fast augenblicklich entfärben, während bei dem später erwähnten Kondensationsprodukt von Retenchinon mit sym-Acetondikarbonsäurediäthylester, in dem kein mit der Äthylengruppe direkt verbundenes H-Atom vorhanden ist, die Entfärbung des Reagenses[1]) in der Kälte nur langsam eintritt. Schon diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, dass bei der Entstehung der Homologen des Anhydroacetonretenchinons die Wasserstoffatome der dem Karbonyl benachbarten Methylgruppe und nicht die der Methylengruppe des Ketons eliminiert worden sind.

Durch das Verhalten der Kondensationsprodukte gegen Benzaldehyd in alkalischer Lösung lässt sich aber ein sicherer und noch tieferer Einblick in ihre Konstitution gewinnen. Bei der Kondensation eines Ketons mit Benzaldehyd ist die Bildung einer Benzylidenverbindung ein Beweis für das Vorhandensein einer mit dem Karbonyl direkt verbundenen Methylen oder Methylgruppe[2]) im Keton.

---

[1]) Die Reaktion wurde in der folgenden Weise ausgeführt: Eine kalte Lösung des Stoffes in reinem Alkohol wurde zuerst durch einen Tropfen Natriumkarbonatlösung alkalisch gemacht und dann zu der Lösung 1—2 Tropfen verdünnter Permanganatlösung hinzugefügt. Als Kontrollflüssigkeit wurde eine reine Alkoholprobe mit der gleichen Permanganatmenge versetzt. Zur Prüfung der in Alkohol schwer löslichen Stoffe kann man vorteilhaft die Permanganatlösung vorher mit Soda versetzen.

[2]) Claisen, B. **14**, 345, 2468.
Claisen und Claparede, B. **14**, 349, 2460, 2472.
Schmidt, B. **14**, 1460.
Baeyer und Drewsen, B. **15**, 2856.
Claisen, A. **218**, 121, 129, 145, 170; **223**, 137.
Japp und Klingemann, B. **21**, 2934.
Haller, Compt. rend. 113, 22.
Knoevenagel und Weissgerber, B. **26**, 436, 441 u. s. w.
Literaturzusammenstellung bei H. Meyer: Konstitution der organischen Verbindungen, Aufl. 2, S. 687—688.

Die Reaktion ist verwendbar sowohl für Ketone mit offener Kette, als auch für cyklische Ketone und auch ganz allgemein für ungesättigte Verbindungen[1]). Japp und seine Mitarbeiter haben sich zur Unterscheidung zwischen ihren α- und β-Verbindungen dieser Benzaldehydreaktion mit gutem Erfolg bedient. Ebenso hat diese Reaktion bei der Konstitutionsbestimmung der Homologen des Anhydroacetonretenchinons wertvolle Dienste geleistet.

Kondensiert man das Anhydroacetonretenchinon mit Benzaldehyd vermittels alkoholischer Kalilauge, so tritt die Reaktion schnell ein und vollendet sich schon nach 4—6tägiger Einwirkung unter Bildung des Benzylidenanhydroacetonretenchinons[3]). Hingegen reagieren Methylanhydroacetonretenchinon, Äthylanhydroacetonretenchinon, n- Amylanhydroacetonretenchinon und (γ-Methyl — β-Butenyl) -Anhydroacetonretenchinon mit Benzaldehyd überhaupt nicht, selbst nach 10—15tägiger Einwirkung, und auch bei Änderung der Versuchsbedingungen tritt keine Reaktion ein. Das negative Resultat dieser Versuche berechtigt die Annahme, daß in den oben genannten Homologen des Anhydroacetonretenchinons keine dem Karbonyl benachbarte Methylen- oder Methylgruppe vorhanden ist, so dass diesen Kondensationsprodukten die Struktur II, ähnlich der Konstitution des β — Methylanhydroacetonbenzils zukommt. Damit ist auch die oben erwähnte Annahme [4]) gerechtfertigt, dass bei der Kondensation von Retenchion mit Ketonen die dem Karbonyl nicht direkt verbundenen Methyl- oder Methylengruppen des Ketones

---

[1]) Siehe H. Meyer, loc. cit.
[2]) Japp und Findlay, Soc. 75, 1017—1027.
Japp und Meldrum, Soc. 79, 1030, 1039, 1040.
Japp und Knox, Soc. 87, 677.
[3]) Siehe Seite 25.
[4]) Siehe Seite 10.

reaktionsunfähig sind, was eigentlich a priori zu erwarten gewesen war.

Das analoge Verhalten, welches Anhydroacetonretenchinon und seine Homologen unter einander zeigen, macht es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindungen eine analoge Struktur besitzen, auch in Bezug auf die Stellungen der Methyl- und Isopropylgruppen des Retenchinonrestes zu den eingetretenen Ketonresten. Das heisst, bei jeder Reaktion zwischen den angewandten aliphatischen Ketonen und Retenchinon scheint stets dieselbe Karbonylgruppe des letzteren mit dem Keton unter Wasseraustritt zu reagieren, was auch dadurch bestätigt wird, dass bei diesen Kondensationen Stoffe vom Typus des α-Methylanhydroacetonbenzils nicht entstehen.

Andererseits muss darauf hingewiesen werden, dass hierbei, wie gezeigt wurde, auch Stoffe vom Typus III und IV[1]) nicht entstehen, und man kann daher annehmen, dass bei der unter Wasseraustritt stattfindenden Kondensation nur die der Karbonylgruppe benachbarte Methylgruppe der Ketone $R-CH_2-CO-CH_3$, wo R nicht eine negative Gruppe bedeutet, mit dem Retenchinon in Reaktion tritt.

Unter diesen Voraussetzungen und durch sein Verhalten Baeyer'schem Reagens gegenüber muss man nun in dem einzigen Falle, wo zwei isomere Kondensationsprodukte erhalten wurden, nämlich bei der Kondensation von Retenchinon mit Methyläthylketon[2]), annehmen, dass dem in geringer Ausbeute erhaltenen Isomeren des Methylanhydroacetonretenchinons nur die Struktur I zukommt.

Bei der Reduktion des Anhydroacetonretenchinons und des Methylanhydroacetonretenchinons durch Zinkstaub in Eisessiglösung geben diese Stoffe ein Sauerstoffatom ab, was höchst wahrscheinlich durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff an die Kohlenstoffatome der

---

[1]) Siehe Seite 11.

[2]) Siehe Seite 30.

Äthylengruppe und gleichzeitige Wasserabspaltung geschieht. Die Konstitution der hierbei entstandenen Cyklopentenonderivate ist im experimentellen Teile der vorliegenden Arbeit erörtert worden.[1]) Auch bei der Reduktion des Methylanhydroacetonretenchinons durch Jodwasserstoffsäure entsteht dasselbe Produkt (Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentenon) wie durch Reduktion vermittels Zinkstaub und Eisessig. Hingegen beim mehrstündigen Einwirken von Zink und alkoholischer Salzsäure auf Methylanhydroacetonretenchinon in der Wärme findet eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff unter gleichzeitiger Wasserabspaltung statt, und es resultiert dabei Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentanon[2]). Bei der Einwirkung von Brom auf Methylanhydroacetonretenchinon, gelöst in trockenem Chloroform, werden, wie zu erwarten war, 2 Atome Brom addiert[3]).

In Bezug auf das Anhydroacetonretenchinon ist noch zu bemerken, dass weder die Entstehung einer Benzylidenverbindung, noch seine Reduzierbarkeit unter Wasserabspaltung zur Unterscheidung zwischen einer Konstitution mit offener Kette und einer solchen mit geschlossener Kette geeignet ist. Aber aus dem Verhalten seiner Homologen und mit Rücksicht auf das Anhydroacetonbenzil und dessen Homologen müssen wir auch hier annehmen, dass ein Cyklopentenolonderivat vorliegt.

Die Kondensation von Retenchinon mit Mesityloxyd vermittels alkoholischer Kalilauge verläuft wie die Kondensation zwischen Retenchinon und anderen aliphatischen Ketonen. Nach der Konstitution des entsprechenden Kondensationsproduktes von Benzil und Mesityloxyd, bei dem die Reaktion unter Ringbildung eingetreten ist[4]), dürfte

---

[1]) Siehe Seite 32.
[2]) Siehe Seite 33.
[3]) Siehe Seite 34.
[4]) Japp und Knox, Soc. 87, 674.

man vielleicht auch bei dem Isopropylidenanhydroacetonretenchinon eine solche Ringbildung annehmen. Wir müssen aber mangels eines direkten Beweises die Frage der Struktur dieses Stoffes vorläufig offen lassen, besonders in Anbetracht der Tatsache, dass bei der Kondensation von Benzil mit Benzylidenaceton vermittels alkoholischer Kalilauge eine Verbindung mit offener Kette entsteht[1]).

Versuche, Benzylidenaceton mit Retenchinon direkt[2]) zu kondensieren, führten nur zu harzigen Massen, aus denen kristallinische Stoffe nicht erhalten werden konnten.

Bei der Kondensation von Retenchinon mit Benzylmethylketon (Phenylaceton) ist bis jetzt kein Stoff erhalten worden, der als Anhydrophenylacetonretenchinon angesprochen werden kann, obwohl die Reaktion in Gegenwart von wässeriger und alkoholischer Kalilauge und auch von Piperidin ausgeführt wurde. Bei Verwendung von alkoholischer Kalilauge als Kondensationsmittel entsteht analog der Bildung des Acetonbenzils und des Acetonphenanthrenchinons ein Aldolkondensationsprodukt, Phenylacetonretenchinon, das beim Behandeln mit Eisessig in Anhydrophenylacetonretenchinonacetat übergeht. Das Letztere entsteht auch, wenn man die aus Phenylaceton und Retenchinon durch Piperidin als Kondensationsmittel erhaltene harzige Masse mit Eisessig behandelt. Bei Verwendung von wässeriger Kalilauge als Kondensationsmittel entsteht ein Gemisch aus einer zur Kristallisation nicht geeigneten harzigen Masse, die durch Behandeln mit Eisessig ebenfalls Anhydrophenylacetonretenchinonacetat liefert, und zwei kristallinischen Stoffen, die durch Kondensation zwischen 1 Mol. Reten-

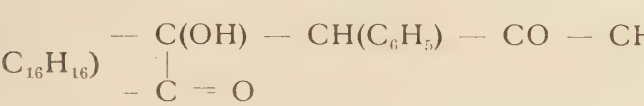
---

[1]) Japp und Findlay, Soc. 75, 1023, 1026.

[2]) Indirekte Kondensation dieser Stoffe siehe Seite 25.

chinon und 2 (bezw. 3) Mol. Phenylaceton entstanden sind.

Bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Phenylaceton ist nach Lang[1]) die Methylengruppe des letzteren reaktionsfähiger als die Methylgruppe. Darnach und nach der Konstitution des Acetonbenzils und Acetonphenanthrenchinons kommt dem Phenylacetonretenchinon die nachstehende Formel zu:



In dem vorliegenden Falle scheinen die beiden Karbonylgruppen des Retenchinons der Methylengruppe des Phenylacetons gegenüber gleichwertig zu sein, was aus der Struktur[2]) des Kondensationsproduktes von Retenchinon mit 2 Mol. Phenylaceton hervorgeht.

Die Kondensation zwischen Retenchinon und sym-Acetondikarbonsäurediäthylester vermittels alkoholischer Kalilauge in der Kälte verläuft wie die zwischen Retenchinon und aliphatischen Ketonen. Das entstandene Kondensationsprodukt ist eine ungesättigte Verbindung, was aus seinem Verhalten Baeyer'schem Reagens gegenüber hervorgeht. Man kann daher dem Anhydroacetonretenchinondikarbonsäurediäthylester die Konstitution eines Tetrahydro-$\gamma$-Pyronderivates[3]) nicht erteilen. Aus den übrigen zwei Möglich-

[1]) Siehe Seite 9.

[2]) Siehe Seite 47; vergl. auch die Kondensation von Benzoylessigester mit Retenchinon (Seite 18 und 19) und mit Phenanthrenchinon (Soc. 87, 712—715).

[3]) Vergl. die Entstehung des Diphenyltetrahydro-$\gamma$-Pyrondikarbonsäurediäthylesters aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetondikarbonsäurediäthylester. Kritschenko und Stanischewski B. **29**, 994.

keiten ist die Formel mit geschlossener Kette mehr wahrscheinlich, als die mit offener Kette. Wenn, wie wir gesehen haben, ein Keton der Form $R\,CH_2\,CO\,CH_3$ (wo R nicht eine negative Gruppe bedeutet) sich mit Retenchinon unter Bildung einer Verbindung mit geschlossener Kette kondensiert, so ist es um so wahrscheinlicher, dass eine Ringschliessung bei der Kondensation von Retenchinon mit einem Keton der Form $R\,CH_2\,CO\,CH_2\,R$ (wo R eine stark negative Gruppe bedeutet) eintritt. Diese Annahme wird ferner bestätigt durch Ringschliessung bei der Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon[1]) und Acetondikarbonsäure[2]) vermittels Kalilauge.

Der Reaktionsverlauf zwischen Retenchinon und Benzoylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid verläuft wie derjenige[3]) zwischen Phenanthrenchinon und Benzoylessigester, wonach sich Biphenylendibenzoylmuconsäurediäthylester bildet. Dem hierbei entstandenen Kondensationsprodukt ist die nachstehende Struktur[4]) zuzuteilen.

$$(C_{16}H_{16}) \quad \begin{matrix} H_5C_6 - CO \\ | \\ - C = C - COOC_2H_5 \\ | \\ - C = C - COOC_2H_5 \\ | \\ H_5C_6 - CO \end{matrix}$$

Demnach scheinen die beiden Karbonylgruppen des Retenchinons gegen Stoffe, welche eine Methylengruppe

[1]) Henderson und Corstorphrine, Soc. 79, 1256; C. 1901 II. 1310.

[2]) Japp und Lander, Soc. 71, 139. Aus einer der Karboxylgruppen bei dieser Kondensation wird aber gleichzeitig durch warme Kalilauge $CO_2$ abgespalten.

[3]) Japp und Wood, Soc. 87, 714; C. 1905, II. 250.

[4]) Siehe unter Kondensation von Retenchinon und Benzoylessigester.

zwischen zwei negativen Radikalen enthalten, gleiche Reaktionsfähigkeit zu besitzen[1]), obwohl ein Kondensationsprodukt von Retenchinon mit 2 Mol. Acetessigester bis jetzt nicht gewonnen werden konnte.

[1]) Siehe Seite 17.

# Experimenteller Teil.

## 1. Kondensation von Retenchinon mit Aceton.

### A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

25 g (1 Mol.) fein gepulvertes Retenchinon und 16,5 g (3 Mol.) Aceton (aus der Bisulfitverbindung) wurden mit 0,7 ccm Kalilauge (30 g KOH in 100 g Wasser) versetzt. Beim Umschütteln ging das Retenchinon unter Wärmeentwicklung allmählich in Lösung und die Flüssigkeit nahm zugleich eine dunkle Färbung an. Nun wurden noch 25 ccm der obigen Kalilauge hinzugefügt und nachdem sich die Mischung etwas abgekühlt hatte, wurde sie eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade (am Rückflusskühler) unter öfterem Schütteln erhitzt. Nach 20stündigem Stehen war die Flüssigkeit zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt. Aus dieser konnte nun durch Auskochen mit Wasser, nachheriges Trocknen auf Ton und Waschen mit Äther eine gelbliche Substanz erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol konstant bei 206,5° schmolz. Die Ausbeute betrug ungefähr 6 g. Aus der Benzollösung scheidet sich der Stoff in Form von

konzentrisch gruppierten, farblosen, feinen, seidenartigen Nadeln ab. Er ist fast unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol, kaltem Alkohol und Essigäther, löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und in heissem Alkohol, Benzol und Essigäther und leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, heissem Aceton und Chloroform.

Die Analysen ergaben eine prozentische Zusammensetzung, die folgender Formel am besten entspricht:

0,1542g Substanz gaben 0,4664g $CO_2$ und 0,0908g $H_2O$
0,1530g Substanz gaben 0,4644g $CO_2$ und 0,0948g $H_2O$

| | Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_{21}H_{20}O_2$ |
| C: | 82,49% | 82,78% | 82,85% |
| H: | 6,58% | 6,93% | 6,63% |

Nach den Analysenergebnissen und der Entstehungsweise ist der erhaltene Stoff ein Kondensationsprodukt des Retenchinons mit Aceton und zwar ist die Kondensation unter Austritt von 1 Mol. Wasser vor sich gegangen. Die Verbindung kann daher am besten als Anhydroacetonretenchinon bezeichnet werden. Sie ist wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} -C-O \\ | \\ -C=O \end{matrix} + CH_3COCH_3 = C_{21}H_{20}O_2 + H_2O$$

Der Stoff muss nach der Konstitution von Anhydroacetonbenzil und seiner Homologen als ein Cyklopentenolonderivat aufgefasst werden, was durch die analoge Struktur der später beschriebenen Kondensationsprodukte von Retenchinon und der Homologen des Acetons bestätigt wird.

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} -C=CH \\ | \quad\quad \diagdown CO \\ -C(OH)-CH_2 \end{matrix}$$

Er ist daher als 3 — Oxy — 1 — Keto— 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten zu bezeichnen.

Die bisher angestellten Versuche, ein Phenylhydrazon darzustellen, verliefen rasultatlos. Weder das Overton'sche Verfahren[1]) (3 — 4tägige Einwirkung von molekularen Mengen aufeinander in Eisessiglösung in der Kälte), noch dreistündiges Erhitzen mit einem Überschuss von Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur führte zum Ziel. Aus der erhaltenen schwarzbraunen Masse wurde in jedem Falle eine hellgelbe Substanz isoliert, die aber nach dem Reinigungsprozess stets das ursprüngliche Anhydroacetonretenchinon ergab. Auch gegen Phenylisocyanat verhielt sich der Stoff in der Kälte praktisch indifferent.

Versuche, diese Reaktionen bei höheren Temperaturen und unter Druck auszuführen, schienen hier nicht geeignet für die Konstitutionsermittelung, weil hierbei sekundäre Umlagerungen stattfinden können.

Baeyer'schem Reagens gegenüber verhält sich der Stoff genau so, wie seine später beschriebenen Homologen. Fügt man nämlich zu einer durch Natriumkarbonat alkalisch gemachten Lösung des Stoffes in reinem Alkohol Permanganatlösung hinzu, so tritt sehr rasche Entfärbung des Permanganates ein.

Um die Ausbeute zu vermehren, wurden verschiedene Versuche angestellt, aber ohne Erfolg. Die Ausbeute blieb die gleiche, ob man die Reaktion durchaus bei Zimmertemperatur, oder auf dem Wasserbade ausführte. Bei Anwendung verdünnter Kalilauge, auch wenn die Einwirkung sehr lange ausgedehnt wurde und ein grosser Überschuss von Aceton vorhanden war, verschlechterte sich die Ausbeute. So gaben z. B. 12 g Retenchinon, 10 g Aceton (aus der Bisulfit-Verbindung) und 100 ccm Ka-

[1]) B. 26, 20. Siehe auch Hans Meyer, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Auflage II, Seite 622.

lilösung (10prozentig) nach 14tägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur und nachherigem 1½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur 1 g des Kondensationsproduktes. Kieselguhr, das sonst in ähnlichen Fällen mit Vorteil verwendet wurde[1]), war hier ohne Einfluss.

## B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.

Japp und seine Schüler haben bei der Darstellung des Anhydroacetonbenzils auch grosse Schwierigkeiten gehabt.[2]) Nach Japp und Miller[2]) war für das Gelingen der Reaktion die Anwendung von reinem Aceton durchaus erforderlich. Später fanden Japp und Klingemann[2]) hingegen, dass bei der Anwendung von sehr reinem Aceton gar keine Reaktion stattfand, und sie konnten Anhydroacetonbenzil nur durch Zusatz von wenig Alkohol gewinnen.

Bei weiteren Versuchen mit Retenchinon und Aceton wurde nun festgestellt, dass in unserem Falle das Gelingen der Reaktion nicht so viel von der Qualität als von der angewandten Menge des Acetons abhängig ist. Wesentlich war auch dabei die Verwendung von alkoholischer Kalilauge.

15 g Retenchinon und 39 g Aceton (käuflich) wurden mit 60 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g KOH + 200 ccm absolut. Alkohol) versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 4tägiger Einwirkung wurden noch 80 ccm alkoholische Kalilauge der obigen Stärke hinzugefügt, nach 4 — 5tägiger weiterer Einwirkung die abgeschie-

[1]) Wendt, D. R. P. 75455;
Lassar - Cohn, Arbeitsmethoden (Sp. Teil). Aufl. IV, 629.
Wendt, J. pr. Ch. 2, 51, 344;

[2]) Japp und Miller, Soc. 47, 21, 27;
Japp und Klingemann, Soc. 57, 673;
Japp und Lander, Soc. 71, 130;
Japp und Knox, Soc. 87, 678.

denen farblosen Kristalle zunächst abfiltriert und das Filtrat noch 2 Wochen lang in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen. Und dann wurde der Alkohol durch offenes Stehenlassen verdunstet. Die so erhaltenen rötlichgelben Kristalle erwiesen sich nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol und Äther und nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle als identisch mit den zuerst erhaltenen farblosen Kristallen und mit dem oben beschriebenen Anhydroacetonretenchinon. Die gesamte Ausbeute an fast reinem Produkt betrug 9g.

### Reduktion des Anhydroacetonretenchinons mittels Zinkstaub und Eisessig.

2g Anhydroacetonretenchinon wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit etwa 6g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln nach und nach versetzt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 12stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch, aus dem eine gelblich gefärbte kristallinische Masse sich abgeschieden hatte, auf einem schwach siedenden Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt, wobei die eben erwähnte Kristallmasse wieder in Lösung ging. Nun wurde das Gemisch vom Wasserbad herabgenommen und nach zweitägigem Stehen mit viel Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand getrocknet und mit siedendem Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt ergab beim Erkalten schwach rötlich gefärbte Kristalle, die weiter durch Umkristallisieren aus Benzol sich leicht reinigen liessen. Die Ausbeute betrug 1,2g. Der Stoff kristallisiert aus Benzol in Form von langen, spröden, weißen Nadeln, die bei 198° erweichen und bei 201° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen. Er ist nur wenig löslich in Äther, schwer löslich in siedendem Benzol und leicht löslich in heissem Eisessig. Vorbechriebene Reaktion

geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, natürlich entsprechend langsamer.

Analyse:

0,1040g Substanz gaben 0,3340g $CO_2$ und 0,0682g $H_2^aO$

| Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{20}O$: |
|---|---|
| C: 87,59% | C: 87,45% |
| H: 7,34% | H: 7,00% |

Die Entstehung des Stoffes lässt sich durch die folgende Gleichung erklären:

$$C_{21}H_{20}O_2 + H_2 = C_{21}H_{20}O + H_2O.$$

Der Reaktionsverlauf ist demnach analog wie bei der Reduktion des später beschriebenen Methylanhydroacetonretenchinons[1]), und der hier vorliegende Stoff lässt sich also als 2 — Keto — 4,5 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten bezeichnen.

## Kondensation von Anhydroacetonretenchinon mit Benzaldehyd.

3 g Anhydroacetonretenchinon und 2,5 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden mit 40 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g KOH + 200 ccm absol. Alhohol) versetzt und das Reaktionsgemisch in einem gut verkorkten Kolben sich selbst überlassen. Nach 4tägiger Einwirkung ging das Anhydraocetonretenchinon in Lösung und bald darauf begann eine gelbe kristallinische Substanz sich auszuscheiden. Nach 2 — 3tägigem weiteren Stehen wurde das Ganze mit Wasser versetzt, die ausgeschiedene Kristallmasse in Äther aufgenommen, die ätherische Flüssigkeit mit Natriumbisulfit und Natriumkarbonatlösung gewaschen, über Chlorkalcium getrocknet und dann verdunsten gelassen. Die so erhaltenen gelben Kristalle ergaben nach nochmali

[1]) Siehe Seite 32.

ger Umkristallisation aus Alkohol hellgelbe, schöne, glänzende Nädelchen, die bei 203 — 204° unter geringer Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1 g.

Den folgenden Analysenzahlen nach liegt hier das erwartete Benzylidenanhydroacetonretenchinon vor.

0,0984 g Substanz gaben 0,3082 g $CO_2$ und 0,0564 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2$: |
|---|---|
| C: 85,36% | C: 85,67% |
| H: 6,41% | H: 6,17% |

Unter Zugrundelegung der oben erwähnten Konstitution des Anhydroacetonretenchinons wird der Stoff als 3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Benzyliden — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten bezeichnet.

## 2. Kondensation von Retenchinon mit Methyläthylketon.

### A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

50 g sehr fein gepulvertes Retenchinon (1 Mol.) und 41 g reines Methyläthylketon (3 Mol.) wurden mit 20 ccm Kalilauge (30 KOH + 100 ccm Wasser) versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und bis zur Lösung des Chinons geschüttelt. Hierauf wurden noch 50 ccm Kalilauge hinzugefügt und das Gemisch mit einem weiten, langen Luftkühler auf dem Wasserbade 1½ Stunden lang erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die schwarzbraune Kristallmasse, die sich am anderen Morgen ausgesehieden hatte, ergab nach dem Waschen mit kaltem und warmem Wasser, kalter, sehr verdünnter Essigsäure und und sehr verdünntem Alkohol und nach dem Trocknen auf Ton eine braungelblich gefärbte Substanz. Bei der

Behandlnng dieses braungelben Kristallpulvers mit Äther lösten sich in demselben neben einem Teil des Hauptreaktionsproduktes fast alle Verunreinigungen, und es blieben nahezu farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 201—202° zurück, die beim Umlösen aus Benzol als farblose, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 205° auskristallisierten. Durch weiteres Umkristallisieren veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Aus dem Äther konnten durch Hinzufügen von Ligroin noch weitere Mengen desselben Stoffes abgeschieden werden, die ebenfalls durch Umlösen aus Benzol gereinigt wurden. Die gesamte Ausbeute des Kondensationsproduktes betrug 20g.

Aus Essigäther kristallisiert der Stoff in Form schneeweisser Nädelchen; aus Alkohol und Methylalkohol in langen, weissen Nadeln. Er ist löslich in heissem Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol und Essigäther, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin und kaltem Methylalkohol und praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

Analysen:

0,1738g Substanz gaben 0,5284g $CO_2$ und 0,1142g $H_2O$.
0,1204g Substanz gaben 0,3662g $CO_2$ und 0,0776g $H_2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I | II | $C_{22}H_{22}O_2$: |
| C: 82,92% | 82,95% | C: 82,97% |
| H: 7,35% | 7,21% | H: 6,97% |

Nach diesem Analysenresultat kann man sich den Stoff nach folgender Gleichung entstanden denken:

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} C=O \\ | \\ C=O \end{matrix} + H_3C-CO-CH_2\cdot CH_3 = C_{22}H_{22}O_2 + H_2O$$

und man kann ihn als Methylanhydroacetonretenchinon bezeichnen. Seine Konstitution lässt sich durch die Formel Nr. II, Seite 11, wenn $R = CH_3$, darstellen. Dass der

Stoff diese Struktur besitzt, geht aus den folgenden Tatsachen hervor:

1) Der Stoff addiert zwei Atome Brom[1]).
2) Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Stoffes wässerige Soda und Permanganatlösung hinzu, so tritt fast augenblickliche Entfärbung des Permanganats ein[2]).
3) Der Stoff enthält keine der Karbonylgruppe benachbarte Methylen- oder Methylgruppe, was durch seine Unfähigkeit, sich mit Benzaldehyd zu kondensieren, nachgewiesen werden kann. Während Anhydroacetonretenchinon und Benzaldehyd in alkalischer Lösung glatt eine Benzylidenverbindung ergeben[3]), bleibt eineReaktion zwischen Methylanhydroacetonretenchinon undBenzaldehyd in Gegenwart von 0,5prozentiger alkoholischer Kalilauge selbst nach 12tägiger Einwirkung vollständig aus.
4) Die Tatsache, dass der Stoff beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessiglösung oder mit Jodwasserstoffsäure und mit Zink und Salzsäure nicht nur 2 (bezw. 4) Atome Wasserstoff addiert, sondern zugleich 1 Mol. Wasser verliert[4]), ist für sich allein für die Konstitutionsermittlung unwesentlich. Sie dürfte jedoch in Verbindung mit der oben erwähnten Tatsache No. 3 die Annahme unterstützen, dass Methylanhydroacetonretenchinon eine tertiäre Alkoholgruppe enthält und ihm die Struktur eines Cyklopentenolonderivates zukommt.

Es ist zu bemerken, dass der Stoff zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Er wird als 3—Oxy—1 —Keto —2 —Methyl—3,4 —[Methyl (3́ oder 3) —Isopropyl (4 oder 4́)

---

[1]) Siehe weiter.
[2]) Siehe Seite 12.
[3]) Siehe Seite 25.
[4]) Siehe weiter.

· Biphenylen (2,2)] — 2,3 - - Dihydro — R — Penten bezeichnet.

**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.**

Viel zweckmässiger lässt sich Methylanhydroacetonretenchinon folgendermassen herstellen:

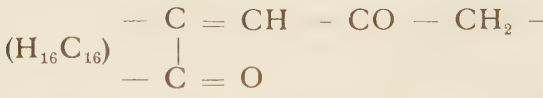
50g fein pulverisiertes Retenchinon und 30g reines Methyläthylketon werden mit 500ccm alhoholischer Kalilauge (5g KOH + 1 Liter absol. Alkohol) versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 20 Stunden geht das Retenchinon allmählich in Lösung und bald darauf beginnen farblose Nadeln sich abzuscheiden. Nach 8 - 10tägigem Stehen werden die abgeschiedenen farblosen Kristalle abfiltriert, mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Die so erhaltene Substanz bedarf keiner weiteren Umkristallisation. Die aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser gewonnenen gelblich- oder bräunlichweissen Kristalle aber müssen nach dem Trocknen mit Ligroin ausgekocht und dann aus verdünntem Äthyl- oder Methylalkohol nochmals umkristallisiert werden. Die gesamte Ausbeute an Methylanhydroacetonretenchinon beträgt etwa 45 g.

Aus dem Ligroinextrakt scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Kristalle (etwa 1 g) ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle und schliesslich aus verdünntem Methylalkohol farblos erhalten werden und konstant bei 196 — 197° schmelzen. Den folgenden Analysenzahlen nach stimmt dieser Stoff in seiner prozentischen Zusammensetzung vollständig mit dem Methylanhydroacetonretenchinon überein, aber der Umstand, dass sein Schmelzpunkt im Wesentlichen niedriger liegt, lässt die Vermutung zu, dass es sich hier um einen isomeren Stoff handelt.

0,1034 g Substanz gaben 0,3144 g $CO_2$ und 0,0606 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2$: |
|---|---|
| C: 82,92% | C: 82,97% |
| H: 6,56% | H: 6,97% |

Eine alkoholische Lösung des Stoffes entfärbt Baeyer'sches Reagens ebenso momentan wie die des Methylanhydroacetonretenchinons selbst. Und unter der Voraussetzung, dass es sich um einen isomeren Stoff handelt, entspricht folgende Strukturformel diesem Verhalten:[1])



Dieser Stoff lässt sich als $\alpha\delta$ — Diketo — $\alpha\beta$ — [Methyl-($\dot{3}$ oder 3) — Isopropyl (4 oder $\dot{4}$) — Biphenylen (2,$\dot{2}$)] — $\beta$ — Hexen bezeichnen.

## Reduktion des Methylanhydroacetonretenchinons:

### 1) Mittels Zinkstaub und Eisessig.

Zu einer Lösung von 3 g Methylanhydroacetonretenchinon in 50 ccm Eisessig wurden etwa 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umrühren hinzugefügt und nach einigem Stehen das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2tägigem Stehen wurde das Gemisch nochmals zwei Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wieder 2 Tage lang bei gewöhn-

[1]) Siehe Seite 14.

Vergl. auch die Entstehung des $\alpha\delta$ — Diketo — $\alpha\beta$ — Diphenyl — $\beta$ — Hexens (als Nebenprodukt) aus Benzil und Methyläthylketon, Soc. 79, 1030.

licher Temperatur sich selbst überlassen und dann in Wasser gegossen und die dabei sich ausscheidenden Kristalle mittels Äther in Lösung gebracht. Aus der ätherischen Flüssigkeit schieden sich nach dem Trocknen mit Chlorkalcium und nach Zusatz von Ligroin hellgelbe Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol sich leicht reinigen liessen. Die Ausbeute betrug etwa 1 g. Der Stoff kristallisiert aus Alkohol in Form von weichen, sehr schwach gelblich gefärbten Nädelchen, die den Schmelzpunkt 153 — 155° haben. Er ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther und praktisch unlöslich in Ligroin und Petroläther. Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure färbte sich der Stoff grüngelblich; beim Erwärmen ging diese Farbe in bläulich über.

Analysen:

0,1146 g Substanz gaben 0,3672 g $CO_2$ und 0,0782 g $H_2O$
0,1024 g Substanz gaben 0,3268 g $CO_2$ und 0,0692 g $H_2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|
| I | II | $C_{22}H_{22}O$ |
| C: 87,39% | 87,04% | C: 87,37% |
| H: 7,64% | 7,56% | H: 7,34% |

Die Entstehung dieses Stoffes wird durch folgende Gleichung erklärt:[1])

$$C_{22}H_{22}O_2 + H_2 = C_{22}H_{22}O + H_2O.$$

## 2) Mittels Jodwasserstoffsäure.

8 g Methylanhydroacetonretenchinon wurden mit 20 g Jodwasserstoffsäure (D = 1,96) 5 Minuten lang unter fortdauernder Bewegung gekocht und die so erhaltene braune Masse nach dem Waschen mit warmer schwefliger Säure mit Äther behandelt, wobei alles mit Ausnahme eines

[1]) Ueber seine Konstitution siehe Seite 32.

schwarzbraunen Stoffes, der nicht untersucht wurde, in Lösung ging. Die ätherische Flüssigkeit hinterliess nach dem Waschen mit schwefliger Säure und Natriumkarbonatlösung und Verdampfen eine rötlichbraune kristallinische Masse, die aus Essigäther uod Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Hierbei schied sich zuerst eine braune, harzige Substanz, die beseitigt wurde, ab und dann ein bräunlich gelber, kristallinischer Stoff, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus kochendem Alkohol schöne, hellgelbe, glänzande Nadeln ergab, die beim mehrmaligen Waschen mit Äther fast farblos erhalten wurden und den Schmelzpunkt 153 — 155° zeigten.

Dieser Stoff erwies sich dem Schmelzpunkt nach und nach seinem Verhalten konzentrierter Schwefelsäure gegenüber als identisch mit dem oben beschriebenen sehr schwach gelblich gefärbten Stoff, der durch Reduktion des Methylanhydroacetonretenchinons mittels Zinkstaub in Eisessiglösung erhalten wurde.

Unter Zugrundelegung der Struktur des Methylanhydroacetonretenchinons muss man diesen Stoff als Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentenon betrachten. Japp und seine Schüler erhielten durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure aus Anhydroacetonbenzil, $\alpha$- und $\beta$-Methylanhydroacetonbenzil und anderen ähnlich konstituierten Stoffen Cyklopentenonderivate, in denen die Doppelbindung stets zwischen den beiden Phenylgruppen benachbarten Kohlenstoffatomen des Cyklopentenonringes Platz nimmt[1]).

Unter der Annahme, dass auch im vorliegenden Falle die Reduktion analog verläuft, wäre unser Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentenon als 2 — Keto — 1 — Methyl — 4,5 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4)

---

[1]) Soc. **71**, 141, 146; **79**, 1032, 1033; **83**, 286; **87**, 675. Vergl. auch C. 1896, II. 707.

— Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihybro — R — Penten zu bezeichnen.

### 3. Mittels Zink und Salzsäure.

2 g Methylanhydroacetonretenchinon wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Zink und einem Überschuss von Salzsäure mehrere Stunden lang (bis zur Lösung des Zinks) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die abgeschiedene rotgelbe Masse mit Wasser und etwas Alkohol gewaschen und zweimal aus Benzol und Ligroin oder aus Eisessig umkristallisiert. Der Stoff kristallisierte aus Eisessig in ziegelrot und aus Benzol und Ligroin in rötlich gefärbten Kriställchen, die bei 192—193° unter Schwärzung schmolzen. Die Menge des erhaltenen Stoffes reichte gerade für eine Analyse:

0,1154 g Substanz gaben 0,3668 g $CO_2$ und 0,0766 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{24}O$ |
|---|---|
| C: 86,69 % | C: 86,79 % |
| H: 7,43 % | H: 7,95 % |

Der Stoff entsteht wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung:

$$C_{22}H_{22}O_2 + 2H_2 = C_{22}H_{24}O + H_2O.$$

Der Reaktionsvorgang würde sich demnach in analoger Weise abgespielt haben, wie es von Lang[1]) bei der Reduktion des Phenylanhydroacetonphenanthrenchinons mittels Zink und Salzsäure beobachtet worden ist, wobei (Biphenylen) - Phenylcyklopentanon entstand. Unserem Stoff käme dann in analoger Weise die folgende Konstitution zu:

[1]) M. 26, 206; C. 1905, I, 932.

$$(C_{16}H_{16}) \quad \begin{matrix} -CH-CH\ .\ H[CH_3] \\ |\qquad\quad >CO \\ -CH-CH\ .\ CH_3[H] \end{matrix}$$

und er wäre als 1 — Keto — 2 oder 5 — Methyl — 3,4 — [Methyl (3) — Isopropyl (4) — Biphenylen (2,2)] — R — Pentamethylen zu bezeichnen.

## Einwirkung von Brom auf Methylanhydroacetonretenchinon.

2 g Methylanhydroacetonretenchinon wurden in 30 ccm trockenem Chloroform gelöst und zu der mit kaltem Wasser gekühlten Lösung allmählich die berechnete Menge Brom ebenfalls in Chloroform (10 ccm) gelöst hinzugefügt. Nach etwa 20stündigem Stehen in einem dunklen Raum wurde das Chloroform an der Luft verdunstet, die zurückgebliebene teigartige Masse mehrmals mit Äther gewaschen, der so erhaltene krystallinische Rückstand auf Ton abgepresst und aus Essigäther oder Chloroform umkrystallisiert. Die so erhaltenen, fast farblosen, glänzenden Kryställchen sind löslich in heissem Chloroform, schwer löslich in Essigäther, Benzol und Alkohol und fast unlöslich in Äther und Ligroin. Beim langsamen Erhitzen beginnen sie bei 145° sich zu röten, bei steigender Temperatur werden sie immer dunkler (bei 170° braun) und sind ungefähr bei 195° zu einer rötlich braunen Schmiere geschmolzen. Bei längerem Kochen mit Alkohol zersetzt sich der Stoff unter Rötung.

Die folgende Analyse rechtfertigt die Annahme, daß das erwartete Dibromadditionsprodukt vorliegt, nämlich: 3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Methyl — 4,5 — Dibrom — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — R — Pentamethylen.

0,1048 g Substanz gaben 0,0810 g AgBr (Carius' Methode)

| Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2Br_2$ |
|---|---|
| Br : 32,90 % | Br : 33,44 % |

Aus dem zum Reinigen dieses Stoffes benutzten Äther liess sich noch eine geringe Menge einer anderen bromhaltigen, bei 114° schmelzenden Substanz isolieren. Für weitere Untersuchungen war die Menge aber zu gering.

## 3. Kondensation von Retenchinon mit Methyl -n- propylketon.

### A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

13,2 g fein gepulvertes Retenchinon (1 Mol.), 12,9 g Methylpropylketon (3 Mol.) und 20 ccm Kalilauge (30 KOH + 100 $H_2O$) wurden gut durcheinander geschüttelt und mit einem Luftkühler auf dem Wasserbade 20 Minuten lang erhitzt, wobei das Retenchinon in Lösung ging und die Flüssigkeit eine grünlich braune Färbung bekam. Nach 12 bis 15stündigem Stehen wurde die ausgeschiedene, grüne, schmierige Masse abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und dann im Vakuum gut getrocknet. Nach 2 -3maligem Waschen der so erhaltenen spröden Masse mit einem Gemisch von Äther und Petroläther (1 : 2) wurden 6—7 g einer grünlich weissen Substanz erhalten, die sich durch Umkrystallisieren aus Benzol leicht reinigen liess. Sie krystallisierte aus der Benzollösung in farblosen feinen Nadeln und nach 2 maliger Krystallisation schmolz sie konstant bei 186 -187° C. Der Stoff ist fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, und löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Analysen:

0,1386 g Substanz gaben 0,4208 g $CO_2$ und 0,0948 g $H_2O$
0,1536 g „ „ 0,4684 g „ „ 0,1060 g „

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I. | II. | $C_{23}H_{24}O_2$: |
| C : 82,80 % | C : 83,17 % | C : 83,08 % |
| H : 7,65 % | H : 7,72 % | H : 7,28 % |

Der Stoff entsteht demnach analog den bisherigen Kondensationen zwischen Ketonen und Retenchinon nach der folgenden Gleichung:

$$C_{16}H_{16}\begin{matrix}C=O\\|\\C=O\end{matrix} + H_3C-CO-C_3H_7 = C_{23}H_{24}O_2 + H_2O$$

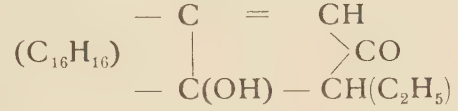
und wird daher Äthylanhydroacetonretenchinon genannt.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf diesen Stoff unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von Benzylidenanhydroacetonretenchinon[1]) entstehen in sehr mangelhafter Ausbeute farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 241°, die nicht als Benzylidenverbindung des Äthylanhydroacetonretenchinons betrachtet werden können, weil derselbe Stoff allein schon durch Einwirkung von 0,5%iger alkoholischer Kalilauge auf Äthylanhydroacetonretenchinon entsteht.

Leider entsteht er nur in so geringer Menge, daß an eine nähere Untersuchung des Stoffes nicht herangegangen werden konnte. Selbst nach 5wöchiger Einwirkung der Kalilauge liess sich die Ausbeute nicht verbessern. Bei der Anwendung von 8%iger alkoholischer Kalilauge entstand dieser Stoff vom Schmp. 241° überhaupt nicht; hingegen resultierte ein rotes Harz, aus dem nur eine geringe Menge des unveränderten Äthylanhydroacetonretenchinons wiedergewonnen werden konnte.

[1]) Siehe Seite 25.

Die Tatsache, daß Äthylanhydroacetonretenchinon mit Benzaldehyd keine Benzyliden-Verbindung liefert, führt zu der Annahme, daß in seinem Moleküle keine $CH_3CO$ — oder — $CH_2CO$ — Gruppe vorhanden ist. Demnach besitzt dieser Stoff eine analoge Konstitution, wie z. B. das vorher beschriebene Methylanhydroacetonretenchinon und zwar folgende:



und er wird als 3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Äthyl — 3,4 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten bezeichnet.

In Übereinstimmung mit dieser Konstitution steht auch die Tatsache, daß eine kalte, durch Natriumkarbonat alkalisch gemachte Lösung des Stoffes in reinem Alkohol Kaliumpermanganatlösung fast augenblicklich entfärbt.[1])

Die Menge des Methylpropylketons in dieser Reaktion scheint einen großen Einfluss auf die Ausbeute zu haben. Bei einem Versuch, z. B. wo auf 1 Molekül Retenchinon nur 2 Moleküle des Ketons angewendet wurden, war die Ausbeute ungefähr 6mal schlechter, wie bei obiger Versuchsanordnung.

## B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.

Bei Verwendung von alkoholischer Kalilauge, wie ich es mit Vorteil insbesondere bei den Kondensationen von Retenchinon mit Methyläthylketon und Methylhexylketon ausführen konnte, blieb hier der Erfolg aus. Es wurden die Versuche in der gleichen Weise ausgeführt,

[1]) Siehe Seite 12.

wie dort, nämlich 1 Mol. Retenchinon auf 1 — 2 Mol. Keton in Gegenwart von 0,5 prozentiger Kali lauge (auf 10 g Chinon 100 ccm Lauge).

## 4. Kondensation von Retenchinon mit Methyl—n—hexylketon.

### A) Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

11,6 g fein gepulvertes Retenchinon (1 Mol.), 11 g Methylhexylketon (2 Mol.) und 20 ccm Kalilauge (30 KOH + 100 $H_2O$) wurden mit einem Steigrohr 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein grün gefärbter Syrup resultierte, der nach 15stündigem Stehen zu einer dicken, zähen Masse erstarrte. Diese wurde mehrmals mit warmen Wasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Pulver ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol eine grünlich weisse, krystallinische Substanz. Aus der Benzolmutterlauge nach dem Kochen mit Tierkohle und Versetzen mit Petroläther wurde noch eine weitere Menge derselben Substanz gewonnen. Die Ausbeute betrug ungefähr 2 g.

Zur weiteren Reinigung wurde der Stoff mit Alkohol und dann mehrmals mit wenig Äther gewaschen, wobei die grün gefärbte Verunreinigung in Lösung ging und schliesslich aus Benzol so lange umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte, was meist nach 2maligem Umkrystallisieren der Fall war. Aus Benzol krystallisiert der Stoff in farblosen feinen Nadeln, die bei 181 — 182° schmelzen. Er ist löslich in Eisessig, siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol und fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Analysen:

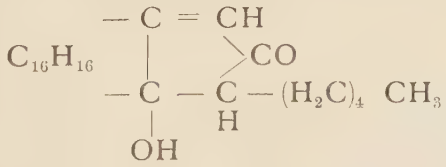
0,1522 g Substanz gaben 0,4648 g $CO_2$ und 0,1160 g $H_2O$
0,1290 g „ „ 0,3938 g $CO_2$ „ 0,0956 g $H_2O$

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I. | II. | $C_{26}H_{30}O_2$ |
| C : 83,29 % | 83,26 % | C : 83,37 % |
| H : 8,53 % | 8,29 % | H : 8,08 % |

Der Stoff entsteht demnach nach der folgenden Gleichung:

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} C=O \\ | \\ C=O \end{matrix} + H_3C - COC_6H_{13} = C_{26}H_{30}O_2 + H_2O.$$

und wird daher n – Amylanhydroacetonretenchinon genannt. Zur Aufklärung der Konstitution dieses Stoffes wurde versucht, ihn mit Benzaldehyd zu kondensieren, aber ohne Erfolg. Auch nach 15tägiger Einwirkung in alkalischer Lösung tritt keine Kondensation zwischen den beiden Stoffen ein. Dieses negative Resultat rechtfertigt die Annahme, dass auch im n — Amylanhydroacetonretenchinon keine dem Carbonyl unmittelbar benachbarte Methyl- oder Methylen-Gruppe vorhanden ist, so daß auch diesem Stoff die folgende Strukturformel zukommt:



Daher ist er als 3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — n — Amyl — 3,4 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R – Penten zu bezeichnen.

Diese Konstitution wird weiter bestätigt durch das Verhalten des Stoffes dem Baeyer'schen Reagens gegenüber.

### B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.

Das Amylanhydroacetonretenchinon lässt sich in viel besserer Ausbeute folgendermassen darstellen:

10 g fein gepulvertes Retenchinon und 11,7 g Methyl — n — Hexylketon werden mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g KOH + 200 ccm absol. Alkohol) versetzt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 2tägigem Stehen geht alles Retenchinon allmählich in Lösung und bald darauf beginnen farblose Nadeln sich auszuscheiden. Nach 8tägigem Stehen in verkorktem Kolben lässt man den Überschuss von Alkohol an der Luft verdunsten, saugt die fast farblose, kristallinische Masse ab, wäscht mit verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol nach und kristallisiert sie aus kochendem Alkohol um.

Die Ausbeute beträgt jetzt 10 — 11 g.

## 5. Kondensation von Retenchinon mit Methylheptenon.

11,7 g fein pulverisiertes Retenchinon (1 Mol.), 14 g Methylheptenon (etwa 2,5 Mol.) und 20 ccm Kalilauge (30 KOH + 100 $H_2O$) wurden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 1 — $1^1/_2$ Stunden lang unter öfterem Schütteln erhitzt. Das Retenchinon ging in Lösung und die Flüssigkeit bekam eine rötlich dunkle Färbung, die allmählich in dunkelbraun (bei einem zweiten Versuche in grün) überging. Nach 12stündigem Stehen und nachherigem Waschen der hierbei ausgeschiedenen, dunkelbraunen, zähen Masse

erst mit warmem Wasser, dann mit kaltem Alkohol und endlich mit Äther, resultierte nach dem Trocknen auf Ton ein braunes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gelblich weisse Krystalle vom Schmp. 197 — 199° ergab. Die Ausbeute an diesen Kristallen betrug etwa 3 g.

Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich noch wesentlich verunreinigt. Erst durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol und kochendem Alkohol und durch Behandeln mit Tierkohle wurden sternförmig gruppierte, farblose, feine Nadeln erhalten, die bei 211° erweichen und bei 213 — 214° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzen. Sie sind löslich in Benzol, Essigäther und kochendem Alkohol, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol und Alkohol, unlölich in Ligroin und Petroläther.

Analysen:

0,0996 g Substanz gaben 0,3058 g $CO_2$ und 0,0722 g $H_2O$.
0,0942 g „ „ 0,2896 g „ „ 0,0672 g „

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I | II | $C_{26}H_{28}O_2$: |
| C: 83,74% | C: 83,85% | C: 83,82% |
| H: 8,11% | H: 7,98% | H: 7,58% |

Nach der Entstehungsweise und auf Grund der Analysenresultate wird man auch hier nicht in der Annahme fehlgehen, dass sich der erhaltene Stoff nach folgender Reaktionsgleichung gebildet hat:

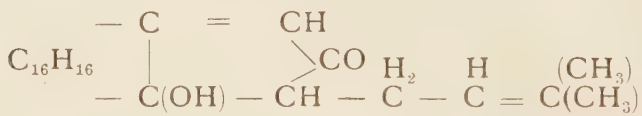
$$C_{16}H_{16}\begin{matrix}-C & O\\ | & \\ -C & O\end{matrix} + C_6H_{11}COCH_3 = C_{26}H_{28}O_2 + H_2O$$

Zur Aufklärung der Konstitution des erhaltenen Kondensationsproduktes wurde untersucht, wie sich Benzaldehyd dem Stoff gegenüber bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge verhält. Die Reaktion wurde in der früher angegebenen[1]) Weise ausgeführt, aber eine Kondensation

[1]) Siehe Seite 25.

trat nicht ein, auch nicht bei Änderung der Versuchsbedingung, wie Verdoppelung der alkoholischen Kalilauge (um alles während der Reaktion in Lösung zu halten), Anwendung einer stärkeren Kalilauge und eines grösseren Überschusses an Benzaldehyd. Bei all diesen Versuchen wurde immer nur das ursprüngliche Keton in mehr oder minder reinem Zustande unverändert zurückerhalten.

Das negative Resultat dieses Versuches macht es sehr wahrscheinlich, dass in dem Kondensationsprodukt von Retenchinon mit Methylheptenon keine dem Karbonyl benachbarte $CH_2$- oder $CH_3$-Gruppe vorhanden ist. Nach diesem Resultat und nach der Konstitution analoger Verbindungen, die durch ähnliche Reaktion erhalten worden sind, wird man berechtigt sein, dem Kondensationsprodukt folgende Konstitution zuzuerteilen:



Der Stoff wird daher als 3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — [$\gamma$ — Methyl — $\beta$ — Butenyl] — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten bezeichnet.

## 6. Kondensation von Retenchinon mit Methylisobutenylketon.

### A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

Bei den Kondensationsversuchen mit wässeriger Kalilauge nach der bei den vorigen Kondensationen angewandten Arbeitsweise konnte eine Kondensation der Stoffe

nicht festgestellt werden; bei Verwendung grösserer Mengen Kalilauge wurden nur Schmieren erhalten, aus denen sich einheitliche Stoffe nicht isolieren liessen.

### B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.

4 g fein gepulvertes Retenchinon und 2,5 g Methylisobutenylketon (Mesityloxyd) werden mit 40 ccm alkoholischer Kalilösung (1 g KOH + 200 ccm absol. Alkohol) versetzt und einige Zeit geschüttelt, worauf man die Mischung sich selbst überläßt. Nach 2 Tagen geht das Retenchinon allmählich in Lösung und nach und nach scheiden sich hellgelbe Nädelchen aus. Nach 8 bis 10tägigem Stehen wird der abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet. Um eine weitere Menge derselben Substanz zu gewinnen, verdünnt man das Filtrat nach mehrtägigem offenen Stehen etwas mit Wasser und sammelt die sich dann ausscheidenden Krystalle.

Die Ausbeute von diesem noch nicht ganz reinen Produkt beträgt etwa 3 g. Durch 2 bis 3maliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den reinen Stoff in Form schwach gelblich weisser Nadeln, die bei 217° erweichen und bei 219° zu einer rötlich gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie sind löslich in heissem Benzol, Aceton, Äthylalkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther und Methylalkohol und fast unlöslich in Petroläther.

Analyse:

0,1110 g Substanz gaben 0,3402 g $CO_2$ und 0,0686 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2$: |
|---|---|
| C: 83,59% | C: 83,67% |
| H: 6,92% | H: 7,03% |

Der Reaktionsverlauf läßt sich nach diesen Analysenresultaten durch folgende Gleichung ausdrücken.

$$C_{16}H_{16} \begin{matrix} -C-O \\ | \\ -C=O \end{matrix} + C_6H_{10}O = C_{21}H_{24}O_2 + H_2O.$$

Der Stoff wird als Isopropylidenanhydroacetonretenchinon bezeichnet.

## 7. Kondensation von Retenchinon mit Phenylaceton.

### A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel.

20 g fein gepulvertes Retenchinon und 15 g Phenylaceton wurden mit 5 ccm Kalilauge (30 g KOH + 100 g $H_2O$) versetzt, kurze Zeit erwärmt und gut durchgeschüttelt. Nachdem alles Retenchinon gelöst war, wurden noch 15 ccm der obigen Lauge hinzugefügt und das Reaktionsgemisch $^3/_4$ – 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die so erhaltene rötlich braune Flüssigkeit zu einer festen Masse, die von der Kalilauge und dem Überschuß von Phenylaceton sich sehr schwer befreien ließ. Sie wurde zunächst mit viel warmem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet, gepulvert und das so erhaltene Pulver zuerst mit kaltem Wasser dann mit sehr verdünnter Essigsäure, und schließlich mit warmem, etwa 25%igem Alkohol gewaschen, auf Ton gut abgepreßt, wieder gepulvert und nun mit wenig etwa 80%igem Alkohol gewaschen, nochmals auf Ton abgepreßt und schließlich mehrere Stunden lang im Vacuum getrocknet. Das so erhaltene Pulver (etwa 30 g), das immer noch nach Phenylaceton roch, wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt, wobei eine rötlich

braune, harzige Masse ausfiel, die sich durch mehrmaliges Umlösen in Äther und Ausfällung mit Petroläther in krystallinischer Form erhalten ließ.

Dieses Krystallpulver (etwa 5 g) wurde durch fraktioniertes Umlösen aus Essigäther und Alkohol in bei 190 — 193° und bei 202 — 210° schmelzende Fraktionen zerlegt.

Die niedrigere Fraktion vom Schmp. 190 — 193° ergab nach dem Waschen mit verdünntem Methylalkohol und 2maliger Umkrystallisation aus Äther + Methylalkohol rötlich gefärbte Krystalle, die bei 198° erweichten und bei 200 — 202° unter Bräunung schmolzen. Der so erhaltene Stoff ist leicht löslich in Benzol, Essigäther, heißem Alkohol und Äther, und schwer löslich in Methylalkohol und Ligroin.

Analysen:

0,1306 g Substanz gaben 0,4152 g $CO_2$ und 0,0790 g $H_2O$.
0,1160 g Substanz gaben 0,3714 g $CO_2$ und 0,0602 g $H_2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I | II | $C_{36}H_{32}O_2$: |
| C: 86,71% | 87,32% | C: 87,05% |
| H: 6,77% | 5,81% | H: 6,50% |

Die höhere, bei 202 — 210° schmelzende Fraktion ergab nach 2 — 3maligem Umkrystallisieren aus Essigäther + Alkohol oder Äther + Alkohol und schliesslich aus kochendem Alkohol tief rote Krystalle, die bei 212° erweichten und bei 214°—215° schmolzen. Dieser Stoff ist leicht löslich in Benzol, Essigäther und Chloroform, löslich in Äther und kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Äthylalkohol und Methylalkohol und praktisch unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:
0,0954 g Substanz gaben 0,3074 g $CO_2$ und 0,0590 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{45}H_{40}O_2$: |
|---|---|
| C: 87,94% | C: 88,19% |
| H: 6,92% | H: 6,59% |

Der Stoff ist demnach nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$C_{16}H_{16} \begin{matrix} -C=O \\ | \\ -C=O \end{matrix} + 3C_6H_5CH_2COCH_3 = C_{45}H_{40}O_2 + 3H_2O$$

Die Bildung des Stoffes vom Schmp. 200—202° läßt sich durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$C_{16}H_{16} \begin{matrix} C=O \\ | \\ C-O \end{matrix} + 2C_6H_5\,CH_2COCH_3 = C_{36}H_{32}O_2 + 2H_2O$$

Der Stoff $C_{36}H_{32}O_2$ entsteht demnach nach demselben Vorgange, welchen Wislicenus und Lehmann[1]) bei der Kondensation von Benzil und Acetophenon festgestellt haben, wonach Dibenzoyldiphenylbutadiën neben Anhydroacetophenonbenzil entsteht. Ein analoger Reaktionsvorgang ist auch von Japp und Wood[2]) bei der Kondensation von Phenanthrenchinon und Benzoylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid beobachtet worden.

Obwohl Lehmann[1]) die Konstitution des Dibenzoyldiphenylbutadiëns durch zwei verschiedene Formeln darstellt, ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß in unserem Falle die Kondensation zwischen beiden Karbonylgruppen des Retenchinons und den Methylengruppen zweier Moleküle Phenylaceton stattfindet, wie bei der von Japp und Wood[2]) ausgeführten Kondensation von Phenanthrenchi-

---

[1]) A. **302**, 195; Lehmann, Dissertation, Leipzig 1897.
[2]) C. (1905), II, 250; Soc. **87**, 712.

non und Benzoylessigester. Demnach käme dem in Frage stehenden Stoff die folgende Konstitution[1]) zu:

$$C_{16}H_{16} \begin{matrix} -C = C(C_6H_5) - CO - CH_3 \\ | \\ -C = C(C_6H_5) - CO - CH_3 \end{matrix}$$

und er ist daher als Diacetyl — diphenylmethylisopropyl-biphenylenbutadiën (oder $\beta\eta$ — Diketo — $\gamma\xi$ — Diphenyl — $\delta\varepsilon$ — [Methyl (3) — Isopropyl (4) — Biphenylen (2,2)] — $\gamma\varepsilon$ — Oktadiën) zu bezeichnen.

Der Stoff $C_{45}H_{10}O_2$ vom Schmp. 214—215° scheint nun durch eine Kondensation eines weiteren Moleküls Phenylaceton mit dem eben beschriebenen Diacetyldiphenylmethylisopropylbiphenylenbutadiën entstanden zu sein.

Bei dem Reinigungsprozeß der 2 vorher beschriebenen Kondensationsprodukte des Phenylacetons mit Retenchinon hinterblieb eine Mutterlauge, die beim Verdampfen eine rötlich harzige Masse ergab. Dieselbe wurde durch Behandeln mit Methylalkohol von den letzten Spuren der oben genannten Kondensationsprodukte befreit und der Rückstand dann 5—10 Minuten lang mit Eisessig erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einer rötlich gelben Krystallmasse, die beim Waschen mit verdünntem Alkohol und Äther fast farblos wurde. Die so erhaltene Substanz ergab nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther ganz farblose Nadeln oder Blättchen, die bei 202° sich rötlich färbten und bei 210 – 212° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Der Stoff ist löslich in heißem Benzol,

---

[1]) Goldschmiedt und Knöpfer (M. **19**, 419) beschreiben eine Kondensation von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Phenylaceton, bei der sie einen Ringschluss annehmen. Eine derartige Kondensation dürfte in vorliegendem Falle wegen des Vorhandenseins zweier CO-gruppen im Retenchinon, wie auch bei Benzil und Phenanthrenchinon der Fall ist, nicht anzunehmen sein.

Essigäther und Eisessig, schwer löslich in Äther und Alkohol und fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Analyse:

0,1430g Substanz gaben 0,4324g $CO_2$ und 0,0786g $H_2O$

| Gefunden: | Berechnet für $C_{29}H_{26}O_3$ |
|---|---|
| C: 82,47% | 82,42% |
| H: 6,15% | 6,21% |

Dieser Stoff entsteht auch, wie später gezeigt werden wird, beim Erhitzen von Phenylacetonretenchinon [1]) mit Eisessig. Man kann daher annehmen, daß in dem harzigen Teil des bei der oben ausgeführten Kondensation erhaltenen Reaktionsproduktes sich Phenylacetonretenchinon befindet, was durch die Isolierung einer kleinen Menge dieses aus dem eben erwähnten Harz [2]) bestätigt wird. Der Übergang des Phenylacetonretenchinons in den in Frage stehenden Stoff läßt sich durch folgende Gleichung erklären.

$$C_{16}H_{16}\begin{matrix}-C=O\\-C=O\end{matrix} + C_6H_5CH_2COCH_3 + CH_3COOH = C_{29}H_{26}O_3 + 2H_2O$$

Der Stoff wird als Anhydrophenylacetonretenchinonacetat bezeichnet.

Aus der vorher erwähnten harzigen Masse konnte durch zahlreiches Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther (Sdp. 30 — 50°) eine kleine Menge einer hellgelben, bei 190 bis 192° unter Bräunung schmelzenden Substanz gewonnen werden. Trotzdem hierzu ein wesentlicher Teil dieser Masse benutzt wurde, war doch die Ausbeute von dieser krystallinischen Sub-

---

[1]) Siehe weiter.

[2]) Siehe Seite 49.

stanz zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Sie ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem später beschriebenen Phenylacetonretenchinon.

Es sei erwähnt, daß auch bei einer sorgfältigen Untersuchung aller Mutterlaugen dieser eben beschriebenen Reaktion kein Stoff sich finden ließ, der als Anhydrophenylacetonretenchinon angesprochen werden konnte.

### B. Piperidin als Kondensationsmittel.

2,6 g Retenchinon und 2 g Phenylaceton in absol. — alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig Piperidin wurden mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Gemisch nach dem Entfernen des Alkohols mit Eisessig erwärmt und einige Tage stehen gelassen. Der so erhaltene Krystallbrei ergab nach dem Abfiltrieren, Trocknen, Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol bräunlich weiße, feine Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 212° schmolzen. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0,1120 g Substanz gaben 0,3382 g $CO_2$ und 0,0654 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{29}H_{26}O_3$: |
|---|---|
| C: 82,35% | C: 82,42% |
| H: 6,53% | H: 6,21% |

Der Stoff ist seiner Analyse und seinem Verhalten nach identisch mit dem oben beschriebenen Anhydrophenylacetonretenchinonacetat.

### C. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel.

3 g fein pulverisiertes Retenchinon und 2,2 g Phenylaceton wurden mit 30 ccm 0,5%iger absol. alkoholischer Kalilauge versetzt. Nach 24stündigem Stehen konnte dabei eine Reaktion nicht beobachtet werden. Das Reten-

chinon ging erst in Lösung, nachdem man das Gemisch mit weiteren 50 ccm ungefähr 3,5% iger alkoholischer Kalilauge versetzte und 7 Tage stehen ließ. Dann wurde der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und nach 2—3 tägigem weiteren Stehen mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene hellgelbe Krystallmasse ergab nach dem Waschen mit sehr verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und Wasser und Trocknen auf Ton ein gelbes Pulver, das zuerst aus verdünntem Methylalkohol und dann 2—3 mal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert wurde.

Die so erhaltenen hellgelben Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 190—192° zu einer braunen Schmiere, die erst über 200° klar wird. Sie sind leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und fast unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug mehr als 3 g.

Analysen:

0,0974 g Substanz gaben 0,2898 g $CO_2$ und 0,0592 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für: | |
|---|---|---|
| | $C_{27}H_{26}O_3$: | $C_{36}H_{36}O_4$: |
| C: 81,15% | C: 81,35% | C: 81,14% |
| H: 6,80% | H: 6,58% | H: 6,81% |

Die Analysenresultate stimmen sowohl auf ein Aldol-Kondensationsprodukt von 1 Mol. Retenchinon + 1 Mol. Phenylaceton, als auch auf ein solches von 1 Mol. Retenchinon + 2 Mol. Phenylaceton. Da aber, wie nachher gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Eisessig Anhydrophenylacetonretenchinonacetat entsteht, so dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach der Stoff durch eine Aldolkondensation im 1. Sinne entstehen, und man kann ihn als Phenylacetonretenchinon bezeichnen.

Wir können uns die Konstitution des Stoffes analog

der des Acetonphenanthrenchinons[1]) und der des Acetonbenzils[2]) vorstellen, demnach ist er als ein 1,4 — diketonderivat und nicht als ein Derivat des Cyclopentanons aufzufassen.

Mit der höchst wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Methylen- und nicht die Methylgruppe des Phenylacetons an der Kondensation mit Retenchinon teilnimmt,[3]) gestaltet sich die Strukturformel unseres Phenylacetonretenchinons folgendermassen:

$$C_{16}H_{16} \begin{array}{l} -\ C(OH) - CH(C_6H_5) - CO - CH_3 \\ \quad\ \ | \\ -\ C \quad = \quad O \end{array}$$

Der Stoff ist demnach als $\beta$ — Oxy — $\alpha\delta$ — Diketo — $\alpha\beta$ — [Methyl (3′ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4′) — Biphenylen (2,2′)] — $\gamma$ — Phenylpentan zu bezeichnen.

## Einwirkung von Eisessig auf Phenylacetonretenchinon.

Bei 3—4 Minuten langem Kochen von einer kleinen Menge des rohen Phenylacetonretenchinons mit Eisessig und nachherigem Erkalten der so erhaltenen Lösung wurden gelbliche Krystalle erhalten, die nach Waschen mit Äther bei 198 — 200° rötlich wurden und bei 202 — 204° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther wurden sie fast farblos und schmolzen bei 208 — 210° unter vorheriger Rötung zu einer roten Flüssigkeit. Das vorher beschriebene Anhydrophenylacetonretenchinonacetat schmilzt bei 210 — 212° ebenfalls unter vorheriger Rötung.

---

[1]) Soc. 47, 17, B. 17, 2828.

[2]) B. 18, 179 Soc. 47, 23.

[3]) Siehe Seite 17; Vgl. Lang M. 26, 199 — 215.

Ein zweiter Versuch, dieses Anhydrophenylacetonretenchinonacetat aus Phenyacetonretenchinon in größerer Menge herzustellen, schlug fehl, wahrscheinlich, weil mit Eisessig nicht wie vorher kurze Zeit gekocht, sondern 30 — 40 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Es entstand dabei ein Stoff in geringer Menge, der in farblosen Blättchen krystallisierte und bei 295° noch nicht schmolz.

## 8. Kondensation von Retenchinon mit Acetondicarbonsäurediäthylester.

4,5 g fein pulverisiertes Retenchinon und 5 g sym-Acetondicarbonsäurediäthylester wurden mit 45 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g KOH + 200 ccm absol. Alkohol) versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 3tägigem Stehen wurden noch weitere 45 ccm dieser Kalilauge hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wieder sich selbst überlassen. Innerhalb 7—8 Tagen verwandelte sich das Retenchinon allmählich in hellgelbe Nädelchen. Diese wurden abgesaugt und das Filtrat an der Luft bis zum beendeten Krystallisieren verdunsten gelassen. Das so erhaltene Produkt (4,5 g), das sich zum größten Teil in Alkohol löste, konnte mit Hilfe dieses Lösungsmittels leicht gereinigt werden. Die so erhaltenen Krystalle sind löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther, Äthylalkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Ligroin und praktisch unlöslich in Wasser und Petroläther. Der Stoff krystallisiert aus 96%igem Alkohol in gelben feinen Nädelchen und aus verdünntem Alkohol in hellgelben glänzenden Blättchen, die beim langsamen Erhitzen bei 185 -- 187° unter Bräunung und starker Zersetzung schmelzen.

Analysen:

0,1604 g Substanz gaben 0,4238 g $CO_2$ und 0,0952 g $H_2O$
0,1168 g „ „ 0,3090 g $CO_2$ „ 0,0702 g „

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I. | II. | $C_{27}H_{28}O_6$ |
| C : 72,06% | C : 72,15% | C : 72,29% |
| H : 6,64% | H : 6,73% | H : 6,30% |

Der Stoff ist demnach gemäss der nachstehenden Gleichung entstanden:

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} -C=O \\ | \\ -C=O \end{matrix} + C_9H_{14}O_5 = C_{27}H_{28}O_6 + H_2O$$

Die Struktur dieses Stoffes muss nach der Konstitution von Anhydroacetonretenchinon als ein Cyclopentenolonderivat aufgefaßt werden, was durch die analoge Konstitution der aus Benzil und sym-Acetondikarbonsäure beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge erhaltenen Anhydroacetonbenzilmonocarbonsäure[1]) bestätigt wird.

Er ist daher als 3 — Oxy — 1 — Keto — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten — 2,5 — Dikarbonsäurediäthylester zu bezeichnen. Die Tatsache, daß eine alkoholische Lösung des Stoffes eine alkalische Permanganatlösung entfärbt, ist in Übereinstimmung mit dieser Strukturformel im Gegensatz zu der Hydropyronformel[2]).

---

[1]) F. R. Japp und G. D. Lander, Soc. 71, 139. C. 1897 I. 630.

[2]) Siehe Seite 17.

## 9. Kondensation von Retenchinon mit Benzoylessigester.

13 g Retenchinon (1 Mol.), 20 g Benzoylessigester (etwas mehr als 2 Mol.) und 70 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise unter Umschütteln versetzt, wobei das Retenchinon unter Wärmeentwicklung in Lösung ging, und dann das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 6tägigem Stehen wurde, um die Menge der ausgeschiedenen Krystalle zu vermehren, 3 Stunden lang durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, und die dabei abscheidenden bräunlich-weissen Krystalle schnell abfiltriert. Die erhaltenen, sehr spröden Krystalle wurden mit etwas Alkohol gewaschen, auf Ton getrocknet und dann auf Filter mehrmals mit Äther gewaschen und schließlich aus Benzol + Alkohol oder kochendem Eisessig event. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Die so resultierenden, sehr schwach gelblich gefärbten feinen Nadeln erweichen beim langsamen Erhitzen bei 228° und schmelzen bei 235° zu einer rötlichen Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 3 g.

Dieser Stoff läßt sich in viel besserer Ausbeute und reinerem Zustand herstellen, wenn man ungefähr die Versuchsbedingungen einhält, die Japp und Wood[1]) bei der Darstellung von Biphenylendibenzoylmuconsäurediäthylester gewählt haben. Die Arbeitsweise ist die Folgende:

10 g fein pulverisiertes Rentenchinon und 15 g Benzoylessigester werden mit 40 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 16 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 15 Tage (90 – 100 Stunden) lang bei 45 — 50° mit einem Chlorcalciumrohr erwärmt, wobei sich das orangegelbe Retenchinon allmählich in einen fast farblosen

[1]) Soc. 87, 712.

krystallinischen Stoff verwandelt. Dieser wird abgesaugt, zuerst mit wenig kaltem Eisessig und dann mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,5 g. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol erhält man den reinen Stoff in Form glänzender, fast rein weißer Nädelchen, die bei 226° erweichen und zusammensintern und bei 235° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzen. Der Stoff ist ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, schwer löslich in heißem Essigäther und Eisessig, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, nur spurenweise löslich in Äther, und fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Analysen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1410 g | Substanz | gaben | 0,4034 g | $CO_2$ | und | 0,0784 g | $H_2O$ |
| 0,1044 g | „ | „ | 0,2996 g | „ | „ | 0,0602 g | „ |
| 0,1146 g | „ | „ | 0,3280 g | „ | „ | 0,0642 g | „ |
| 0,0984 g | „ | „ | 0,2830 g | „ | „ | 0,0542 g | „ |
| 0,1018 g | „ | „ | 0,2910 g | „ | „ | 0,0574 g | „ |

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C : | 78,03% | 78,27% | 78,06% | 78,44% | 77,96% |
| H : | 6,22% | 6,45% | 6,27% | 6,16% | 6,31% |

Berechnet für $C_{40}H_{36}O_6$:

C : 78,39%

H : 5,93%

Der Stoff entsteht demnach durch Kondensation von 1 Mol. Retenchinon und 2 Mol. Benzoylessigester unter Austritt zweier Moleküle Wasser, und zwar höchstwahrscheinlich nach demselben Vorgange, welchen Japp und Wood[1]) bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit

[1]) Soc. 87, 712 — 714; C. 1905, II. 250; vergl. auch Seite 46.

Benzoylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid festgestellt haben, wonach Biphenylen-dibenzoylmuconsäurediäthylester entsteht.

$$C_{18}H_{16}O_2 + 2C_{11}H_{12}O_3 = C_{40}H_{36}O_6 + 2H_2O.$$

Der Stoff[1]) ist als $\alpha\xi$ — Diphenyl — $\alpha\xi$ — Diketo — $\gamma\delta$ — [Methyl (3) — Isopropyl (4) — Biphenylen (2,2)] — $\beta\delta$ — Hexadiën — $\beta\varepsilon$ — Dicarbonsäurediäthylester zu bezeichnen.

---

[1]) Ueber seine Konstitutionsformel siehe Seite 18.

# Schluß und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden experimentellen Untersuchungen über die Kondensationen von Retenchinon und Ketoverbindungen lassen sich hauptsächlich folgendermassen zusammenfassen:

1) Bei der Kondensation von Retenchinon mit Ketonen der Form $R—CH_2—CO—CH_2$ (wo R nicht eine negative Gruppe bedeutet) vermittels wässeriger oder alkoholischer Kalilauge reagiert die dem Karbonyl benachbarte Methylgruppe des Ketons mit dem einen Karbonyl des Retenchinons unter Wasseraustritt, während zugleich zwischen der dem Karbonyl benachbarten Methylengruppe des Ketons und dem zweiten Karbonyl des Retenchinons eine Adolkondensation stattfindet unter Bildung von fünfgliederigen Kohlenstoffringen vom Typus

$$(C_{16}H_{16}) \begin{array}{l} -C = CH \\ \quad | \qquad\quad >CO \\ -C(OH)—CH.R \end{array}$$

Bei diesen Kondensationen tritt stets nur 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Retenchinon zusammen, auch wenn ein Überschuß von Keton angewendet wird. Es ist hier also einerseits die dem Karbonyl benachbarte Methylgruppe des Ketons reaktionsfähiger als die Methylengruppe, und andererseits tritt jedesmal zunächst nur eine Karbonylgruppe des Retenchinons unter Wasseraustritt in Reaktion.

2) Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig addiert das Anhydroacetonretenchinon 2 Atome Wasserstoff und gibt gleichzeitig 1 Mol. Wasser ab. Ebenso verläuft die Reaktion beim Reduzieren des Methylanhydroacetonretenchinons mittels Zinkstaub und Eisessig oder mittels Jodwasserstoffsäure unter Bildung des Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentenons. Hingegen beim mehrstündigen Erwärmen des Methylanhydroacetonretenchinons mit Zink und alkoholischer Salzsäure findet eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff unter gleichzeitiger Wasserabspaltung statt, und es resultiert dabei Methylisopropylbiphenylen-Methylcyklopentanon.
3) Bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge als Kondensationsmittel entsteht aus Benzylmethylketon und Retenchinon ein Aldolkondensationsprodukt, während in Gegenwart von wässeriger Kalilauge außerdem sich noch 2 Stoffe bilden, die durch Kondensation von 1 Mol. Retenchinon mit 2 (bezw. 3) Mol. Phenylaceton enstanden sind.
   Bei dieser Kondensation ist die Methylengruppe des Ketons reaktionsfähiger als die Methylgruppe. Andererseits können die beiden Karbonylgruppen des Retenchinons gegen 2 Mol. Phenylaceton reagieren.
4) Die Kondensation zwischen Retenchinon und sym-Acetondicarbonsäurediäthylester vermittels alkoholischer Kalilauge in der Kälte verläuft wie die zwischen Retenchinon und alipathischen Ketonen unter Bildung des 3 — Oxy — 1 — Keto — 3,4 — [Methlisopropylbiphenylen] — 2,3 — Dihydro — R — Penten — 2,5 — Dicarbonsäurediäthylesters. Das heißt, auch bei dieser Kondensation bildet sich ein fünfgliederiger Kohlenstoffring vom oben angegebenen Typus.
5) Bei der Kondensation von Retenchinon mit Benzoyl-

essigester mittels Essigsäureanhydrid reagieren 2 Mol. Benzoylessigester mit den beiden Karbonylgruppen des Retenchinons unter Eliminierung von 2 Mol. Wasser. Es bildet sich hierbei der $\alpha\xi$ — Diphenyl — $\alpha\xi$ — Diketo — $\gamma\delta$ — [Methyl (3) — Isopropyl (4) — Biphenylen (2,2)] — $\beta\delta$ — Hexadiën — $\beta\varepsilon$ — Dicarbonsäurediäthylester.

# Inhalts-Verzeichnis.

Seite

**Einleitung** . . . . . 3
**Theoretischer Teil** . . . . . 5
**Experimenteller Teil** . . . . . 20
1) **Kondensation von Retenchinon mit Aceton** . . . . . 20
**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 20
3 — Oxy — 1 Keto — 3,4 — [(Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten (Anhydroacetonretenchinon) . . . . . 21 u. 22
**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 23
Reduktion des Anhydroacetonretenchinons mittels Zinkstaub und Eisessig . . . . . 24
2 — Keto — 4,5 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten . . . 25
Kondensation von Anhydroacetonretenchion mit Benzaldehyd . . . . 25
3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Benzyliden — 3,4 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten . . . . . .
2) **Kondensation von Retenchinon mit Methyläthylketon** . . . . . 26

Seite

**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 26

Methylanhydroacetonretenchinon und seine Konstitution . . . . . 27

3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Methyl — 3,4 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten . . . . . 28

**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 29

αδ — Diketo — αβ — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — β — Hexen . . . . . 30

Reduktion des Methylanhydroacetonretenchinons . . . . . .

1) Mittels Zinkstaub und Eisessig . . . . 30

2) Mittels Jodwasserstoffsäure . . . . . 31

2 — Keto — 1 — Methyl — 4,5 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten . . . . . 32

3) Mittels Zink und Salzsäure . . . . . 33

1 — Keto — 2 oder 5 — Methyl — 3,4 — [Methyl (3́) — Isopropyl (4) — Biphenylen (2,2́)] — R — Pentamethylen . . . . . 34

Einwirkung von Brom auf Methylanhydroacetonretenchinon . . . . . .

3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — Methyl — 4,5 — Dibrom — 3,4 — [Methyl (3́ oder 3) — Isopropyl (4 oder 4́) — Biphenylen (2,2́)] R — Pentamethylen . . . . . 34

Seite

**3) Kondensation von Retenchinon mit Methyl-n-propylketon** . . . . . 35
**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 35
Äthylanhydroacetonretenchinon und seine Konstitution . . . . . 37
**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 37
**4) Kondensation von Retenchinon mit Methyl-n-hexylketon** . . . . . 38
**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . .
n-Amylanhydroacetonretenchinon und seine Konstitution . . . . . 39
**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 40
**5) Kondensation von Retenchinon mit Methylheptenon** . . . . . 40
3 — Oxy — 1 — Keto — 2 — [γ — Methyl — β — Butenyl] — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) — Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten . . . . . 42
**6) Kondensation von Retenchinon mit Methylisobutenylketon** (Mesityloxyd) . . . . . 42
**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 42
**B. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 43
Isopropylidenanhydroacetonretenchinon . 44
**7) Kondensation von Retenchinon mit Phenylaceton** . . . . . 44
**A. Wässerige Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 44
βη — Diketo — γξ — Diphenyl — δε —

Seite

[Methyl(3)–Isopropyl(4)–Biphenylen(2,2)] — γε — Oktadiën . . . . . 47
Der Stoff $C_{45}H_{46}O_2$ . . . . . 46 u. 47
Anhyarophenylacetonretenchinonacetat 48, 49 u. 51
**B. Piperidin als Kondensationsmittel** . . 49
**C. Alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel** . . . . . 49
β — Oxy — αδ — Diketo — αβ — [Methyl (3 oder 3) – Isopropyl (4 oder 4) – Biphenylen (2,2)] — γ — Phenylpentan (Phenylacetonretenchinon) . . . . . 51
Einwirkung von Eisessig auf Phenylacetonretenchinon . . . . . 51
**8) Kondensation von Retenchinon mit Acetondikarbonsäurediäthylester** . . . . . 52
3 — Oxy — 1 — Keto — 3,4 — [Methyl (3 oder 3) Isopropyl (4 oder 4) — Biphenylen (2,2)] — 2,3 — Dihydro — R — Penten — 2,5 — Dicarbonsäurediäthylester . . . . . 53
**9) Kondensation von Retenchinon mit Benzoylessigester** . . . . . 54
αξ – Diphenyl — αξ — Diketo — γδ — [Methyl (3) — Isopropyl (4) — Biphenylen 2,2)] — βδ — Hexadiën — βε — Dicarbonsäurediäthylester 56
**Schluß und Zusammenfassung** . . . . . 57

# Lebenslauf.

Ich, Chaudhri Khudadad, wurde im Oktober 1882 zu Jassar (Indien) geboren. Vom Mai 1901 bis zum März 1905 besuchte ich das „Government College“ zu Lahore (the University of the Punjab), wo ich im März 1905 das B. A. Examen (Bachelor of Arts) ablegte. Alsdann war ich vom Juli 1905 bis Dezember 1906 als Assistent der Chemie am „Thomason College of Engineering“, Rurki tätig. Hierauf studierte ich Forstchemie bis August 1910 in Dehra Dun.

Seit Oktober 1910 bin ich an der Ludwig-Maximilans-Universität München immatrikuliert. Im Jahre 1911 legte ich das anorganische und organische Verbandsexamen ab.